



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63007

(45)

(51) Kv.ik.³/Int.Cl.³ C 03 C 13/00

(52) Ks. hakemus — Int. appl.

(21) Patentihakemus — Patentansökan 820861

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 12.03.82

(23) Aikapäivä — Giltighetsdag 12.03.82

(41) Tulot julkisesti — Blivt offentlig

(44) Nähtöväkijäsen ja kuulutusmaksu pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.12.82

(32)(33)(31) Pyydetty suojeleminen — Begärd prioritet

(71) Oy Partek Ab, 21600 Parainen, Suomi-Finland(FI)

(72) Johan Larsson, Parainen, Tapio Moisala, Parainen, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Lasivillatuotteiden valmistamiseen tarkoitettu lasikoostumus -
Glaskomposition avsedd för framställning av glasullsprodukter

(57) Tiivistelmä

Lasivillatuotteiden valmistamiseen tarkoitettu lasikoostumus, joka on saatu sulattamalla lasiraaka-ainetta, joka sisältää pääaineosana kvartsihiekkä sekä ainakin rautaa lasin sulavuutta parantavana aineena ja titaania juoksevuutta ja säikeistävyyttä parantavana aineena. Lasiraaka-aine sisältää rauta- ja titaaniyhdisteitä ilmentäviä (FeTiO_3). Lasikoostumus sisältää edullisesti Fe_2O_3 :a ja FeO :ta yhteensä 2-6 paino-% ja TiO_2 :ta 2-6 paino-%.

(57) Sammandrag

Glaskomposition avsedd för framställning av glasullsprodukter, varvid den erhållits genom smältande av ett glasråmaterial, vilket som huvudbeståndsdel innehåller kvartssand och åtminstone järn som ett glasets smältbarhet förbättrande medel och titan som flytbarheten och väderbeständigheten förbättrande medel. Glasråmaterialet innehåller ilmenit (FeTiO_3) som järn- och titankälla. Glaskompositionen innehåller sammanlagt lämpligen 2-6 vikt-% Fe_2O_3 och FeO och 2-6 vikt-% TiO_2 .

THE BRITISH LIBRARY

1 FEB 1983

SCIENCE
REFERENCE LIBRARY

Lasivillatuotteiden valmistamiseen tarkoitettu lasikoostumus

5 Tämän keksinnön kohteena on lasivillatuotteiden valmistamiseen tarkoitettu lasikoostumus, joka on saatu sulattamalla lasiraaka-ainetta, joka sisältää pääaineosana kvartsihiekkää sekä muina aineosina ainakin lasin sulavuutta parantavaa ainetta ja juoksevuutta ja säänkestävyyttä parantavaa ainetta.

10 Tavallinen, yleisesti tunnettu tapa valmistaa lasivillakuitua perustuu raaka-aineseoksen sulattamiseen lasiuunissa toivotut ominaisuudet omaavaksi lasiksi. Sula lasi johdetaan massan koostumuksen tasaamiseksi ja lämpötilan
15 säätämiseksi tasaus- ja jakolaitteeseen, josta lasi juoksetetaan edelleen kuidutuslaitteistoon. Kuidutuslaitteiston muodostaa suurella nopeudella pyörivä kotelopyörä. Sula johdetaan kotelopyörän sisäpuolelle ja keskipakovoiman ansiosta sula tunkeutuu pyörän kehässä olevien reikien läpi
20 muodostaen ja jäähtyen primäärikuiduiksi, joista ulkopuolelta kohdistetun ja sopivasti ohjatun säädellyn kaasuvirtauksen tai liekin avulla kuidut muokataan edelleen lopullisiksi lasivillakuiduiksi.

Jotta kuitujen valmistamiseen käytettävät laitteet kuuluivat mahdollisimman vähän ja jotta kuidut saisivat halutut ominaisuudet, asetetaan käytettävälle lasimassalle joukko vaatimuksia, joista sulamis-, kuidunmuodostus- sekä ki-
25 teytymislämpötilat ovat tärkeimmät. Sulamislämpötilalla tarkoitetaan lasiyhteydessä yleisesti sitä lämpötilaa, jossa lasin juoksevuus eli viskositeetti saavuttaa arvon 100 poisea
30 ($d \cdot Pa \cdot sek$) tai, kuten asia yleisemmin ilmaistaan, lasin poiseina mitatun viskositeetin 10-logaritmi = 2 (log 2-lämpötila). Vastaavasti kuidunmuodostuslämpötilalla tarkoitetaan lämpötilaa, jossa lasin viskositeetti on 1000 poisea eli 10-
35 logaritmin n arvo = 3 (log 3-lämpötila). Lasin työstäminen

kuiduiksi eli kuiduttaminen suoritetaan tässä lämpötilassa. Lasin kiteytymislämpötila (L_T) on taas kiteytymisominaisuuksista ja siten lasin koostumuksesta riippuva arvo, mutta se sidotaan yleisesti viskositeettitekijään siten, että tämä
 5 lämpötila pyritään pitämään vähintään $30-50^{\circ}\text{C}$ alempana kuin log 3-lämpötila, jotta välttyttäisiin kiteytymiseltä kuidutusvaiheessa.

Tunnetuilla, yleisesti lasivillakuitujen valmistamiseen käytetyillä lasilla on sulamislämpötila alle 1300°C ,
 10 jolloin sulatusenergia ja uunin kuluminen pysyvät kohtuullisina. Kuidunmuodostuslämpötila on taas alle $1060-80^{\circ}\text{C}$:n, jotta kuiduttamiseen käytettävän kotelopyörän kestoikä olisi useita kymmeniä tai satoja tunteja. Lämpötilan nostaminen yli kyseisen rajan lisää kotelopyörien kulutusta siinä
 15 määrin, ettei kuiduttaminen ole enää kannattavaa. Näiden lasien kiteytymislämpötilat ovat alle 1030°C :n, yleensä alle 1000°C :n. Täten kiteytyminen ei aseta estettä näiden lasien kuiduttamiselle. Lasien halutut ominaisuudet on aikaansaatu esimerkiksi seuraavilla koostumusvalinnoilla:

20

Oksidi-	Tunnettu lasi 1	Tunnettu lasi 2
koostumus		
SiO_2	63,40	59,0
Al_2O_3	2,66	3,4
25 Fe_2O_3	0,30	0,1
MgO	3,16	5,0
CaO	7,26	8,2
Na_2O	14,55	15,9
K_2O	0,90	1,3
30 BaO	2,51	-
B_2O_3	5,26	7,0

..

63007

Ominaisuus	Tunnettu lasi 1	Tunnettu lasi 2
log 2 ($^{\circ}\text{C}$)	1285	1242
log 3 ($^{\circ}\text{C}$)	1068	1054
L_T ($^{\circ}\text{C}$)	970	1032
5 P_V SIS 13 63 21	0,82	1,2-1,5

- Lasille pyritään antamaan paitsi valmistusta myös tuotteena käyttöä ajatellen edulliset ominaisuudet. Eräs tällainen ominaisuus on lopullisen kuidun säänkestävyys.
- 10 Tämä mitataan SIS-normin 13 63 21 mukaisesti. SIS 13 63 21 on menetelmä, jossa määritetään jauhetusta lasimassasta 98°C :n veteen liuennut alkalimäärä, joka ilmaistaan määrityksessä käytetyn 0,01 N HCl:n kulutuksena (P_V -arvo). Jotta tuote olisi säänkestävää on P_V -arvon oltava selvästi alle
- 15 1,5, mieluiten alle 1,0.

- Tunnetut, esimerkkeinä olevat lasikoostumukset on aikaansaatu käyttämällä lähtöraaka-aineina SiO_2 :ta varten kvartsihiekkää, Al_2O_3 :ea ja K_2O :ta varten maasälpää, MgO :ta ja CaO :ta varten poltettua dolomiittia, CaO :ta varten poltettua kalkkia, Na_2O :ta varten soodaa, B_2O_3 :ea varten raso-
- 20 riittia tai colemaniittia sekä BaO :ta varten witheriittia. Näistä raaka-aineista ovat B_2O_3 -, BaO - ja Na_2O -komponentit suhteellisen kalliit ja kaksi ensiksi mainittua lisäksi saatavissa vain muutamista tuottajamaista. Myöskin muiden raaka-
- 25 ka-aineiden hinnat ovat keskimääräistä kalliimmat, koska valmistukseen on valittu rautavapaat raaka-aineet.

- On aikaisemmin tunnettua, että raudan sisällyttämisen lasin raaka-aineseokseen liittyy eräitä etuja, kuten raaka-aineseoksen sulavuuden ja sulan juoksevuuden paraneminen.
- 30 Raudan läsnäoloa raaka-aineseoksessa on kuitenkin vältetty lähinnä tuotannollisista syistä sen aiheuttamien haittojen, kuten erottumisen ja korroosion takia. Raudan sisällyttämistä valmistukseen käytetyn lasin koostumukseen on pyritty rajoittamaan enintään 0,5 paino-%:iin.

On aikaisemmin myös tunnettua, että titaanidioksidi parantaa valmistukseen käytetyn lasin juoksevuutta ja säänkestävyyttä. Puhdas TiO_2 on kuitenkin hyvin kallis raaka-aine, ja sentakia on tavallisesti käytetty booria ja bariumia, jotka tosin myös ovat suhteellisen kalliita raaka-aineita.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada lasikoostumus, joka välttää edellä mainitut epäkohdat ja joka mahdollistaa raudan ja titaanidioksidin tarjoamien etujen hyväksikäyttämisen tuotannollisesti ja taloudellisesti edullisella tavalla. Tämä tarkoitus saavutetaan keksinnön mukaisella lasikoostumuksella, jolle on tunnusomaista se, että lasiraaka-aine sisältää ilmeniittiä (FeTiO_3).

Keksintö perustuu ajatukseen käyttää rauta- ja titaaniähteenä luonnossa esiintyvää rautatitanaattia eli ilmeniittiä, joka on hyvin halpa ja laajoilla alueilla helposti saatava raaka-aine. Ilmeniitin sisältämän titaanin ansiosta saadaan lasikoostumukseen sisällyttämään titaanidioksidia ja sen tuomat tunnetut edut, jotka mahdollistavat kalliiden komponenttien boorin ja bariumin vähentämisen tai jopa poistamisen.

Ilmeniittiin sisältyvää rautaa ja sen tuomia tunnettuja etuja kuidutettavalle lasille on myös voitu hyödyntää lasikoostumuksessa ilman raudan edellä lueteltuja haitallisia vaikutuksia. Raudan erottumista ja korroosiota voidaan nimittäin hallita sopivalla prosessi- tai vuorausmateriaalilla, kuten on sinänsä tunnettua kivivillan valmistusmenetelmistä.

Hyödyntämällä raudan kuidutettavalle lasille tuomia etuja voidaan aikaansaada ominaisuuksiltaan tunnettujen lasivillalasi-
30 tannuksiltaan on selvästi tunnettuja koostumuksia edullisempi. Kustannussäästöön vaikuttaa hankinnaltaan halvan ilmeniitin lisäksi rautapitoisten raaka-aineiden edullisempi hankintahinta.

Ilmeniitti sisältää rautaa ja titaania noin 95 % ja loput on piitä, alumiinia ja magnesiumia.

5 Keksinnössä on raaka-ainevalintojen antamien etujen ohella sovitettu valmistettavan lasin koostumus sellaiseksi, että kuitujen valmistamisen kannalta tärkeät parametrit ovat samat tai edullisemmat kuin tunnetuilla, yleisesti lasivillakuidun tuottamiseen käytettävillä lasilla. Niinpä keksinnön mukaisessa koostumuksessa pidetään lasin SiO_2 -arvo alueella 60-64 %, jotta aikaansaataisiin säänkestävyydeltään hyvää lasia. SiO_2 :n määrää ei kuitenkaan haluta 10 liian suureksi viskositeettisyydestä. SiO_2 -lähteenä käytetään edullisesti kvartsihiekkää.

15 Al_2O_3 :a käytetään lasissa säänkestävyyden parantajana, mutta se lisää voimakkaasti lasisulan viskositeettia ja siksi Al_2O_3 pyritään pitämään suhteellisen alhaisella tasolla. Keksinnön mukaisessa koostumuksessa sitä on enintään 2,2 %, sillä koostumuksessa on muita säänkestävyyttä parantavia komponentteja. Al_2O_3 -lähteenä käytetään edullisesti maasälpää.

20 Fe_2O_3 :a tai FeO :ta koostumus sisältää vähintään 2 % ja enintään 6 %, jotta saavutettaisiin raudan tuomat edut, mutta ei kuitenkaan nostettaisi lasin kiteytymislämpötilaa L_T :tä. FeO :n läsnäolo parantaa raaka-aineseoksen sulavuutta ja sulan juoksevuutta. Fe_2O_3 parantaa kuitutuotteen säänkestävyyttä, mutta huonontaa sulan juoksevuutta. Fe -lähteenä 25 käytetään ilmeniittiä.

30 MgO ei FeO :n ja TiO_2 :n rinnalla ole kovin hyvä sulavuuden ja juoksevuuden parantaja ja siksi sen enimmäismäärä pyritään pitämään alhaisena, keksinnönmukaisessa lasissa enintään 2 %:na. MgO -lähteenä käytetään edullisesti poltettua dolomiittia.

CaO parantaa juoksevuutta ja verrattaessa Na_2O :een säänkestävyyttä ja sitä voidaan osin käyttää Na_2O :n korvaamiseen. Liian suuret CaO-määrät nostavat kuitenkin lasin L_T -lämpötilaa ja siksi CaO-määrä pidetään alueella 5 7-9 %. CaO-lähteenä käytetään edullisesti poltettua kalkkia.

Na_2O parantaa juoksevuutta ja sulavuutta sekä alentaa kiteytymispistettä. Na_2O vaikuttaa kuitenkin säänkestävyyteen huonontavasti ja siksi Na_2O :n enimmäismääräksi asetetaan 10 15,7 %. Na_2O :ta ei voida vähentää B_2O_3 :a ja/tai BaO:ta nostamatta ja siksi sen pitoisuus on välillä 14,5-15,7 %. Na_2O -lähteenä käytetään edullisesti soodaa.

K_2O parantaa jonkin verran juoksevuutta mutta heikentää selvästi säänkestävyyttä. Käytännössä on K_2O :n pitäminen 15 alle 1 % osoittautunut suotuisaksi. K_2O -lähteenä käytetään edullisesti maasälpää.

B_2O_3 :lla on edullinen vaikutus juoksevuuteen ja säänkestävyyteen, mutta se on kallis komponentti ja siksi sen määrä on keksinnön mukaisessa lasissa rajoitettu 4 %:iin. 20 Tämä on ollut mahdollista käyttämällä lasissa TiO_2 :ta. B_2O_3 -lähteenä käytetään edullisesti rasoriittia tai colemaniittia.

TiO_2 parantaa juoksevuutta ja säänkestävyyttä ja siksi sillä voidaan korvata osa lasin B_2O_3 -sisällöstä. Keksinnön salliman rautapitoisuuden takia ilmeniittiä voidaan 25 käyttää lasin TiO_2 -lähteenä. Toivottu TiO_2 -pitoisuus vaihtelee 2-6 % välillä.

BaO on sekä kallis että myrkyllinen aineosa eikä sitä käytetä keksinnön tarkoittamassa lasissa, vaikka sillä on 30 varsin edullinen vaikutus lasin kiteytyvyyteen.

Keksinnön mukaisen kuidutettavissa olevan lasikoostumuksen lähtöaineena käytetään siis tavallisten, yleisesti tunnettujen lasiraaka-aineiden lisäksi ilmeniittiä, ja näitä raaka-aineita suhtautetaan keskenään siten, että ne sulatuks 35 ssa muodostavat lasia, jonka koostumus sisältää seuraavia ain osia:

63007

	SiO ₂	60 - 64	paino-%
	Al ₂ O ₃	0 - 2,2	"
	Fe ₂ O ₃ }	2 - 6	"
	FeO		"
5	MgO	0 - 2	"
	CaO	7 - 9	"
	Na ₂ O	14,5-15,7	"
	K ₂ O	0 - 1	"
	B ₂ O ₃	0 - 4	"
10	TiO ₂	2 - 6	"

Seuraavassa keksintöä havainnollistetaan, esimerkein.
(Arvot ilmaistu paino-%:na).

	Oksidi-	lasi 1	lasi 2	lasi 3
15	koostumus			
	SiO ₂	61,9	60,9	63,6
	Al ₂ O ₃	2,0	2,0	0,5
	Fe ₂ O ₃ }		0,3	1,1
20	FeO	3,2	5,2	4,6
	MgO	2,0	1,5	0,3
	CaO	8,4	8,0	8,7
	Na ₂ O	14,9	15,0	15,7
	K ₂ O	1,0	0,6	0,1
25	B ₂ O ₃	3,2	1,1	0,0
	TiO ₂	3,4	5,4	5,4
		100,0	100,0	100,0
	Ominaisuus			
30	log 2 (°C)	1248	1244	1252
	log 3 (°C)	1019	1024	1046
	L _T (°C)	980	994	996
	P _v SIS 13 63 21	0,96	1,1	1,2

63007

Edellä oleva selitys on tarkoitettu vain havainnollistamaan keksinnön ajatusta. Yksityiskohdiltaan voi keksinnön mukainen lasikoostumus vaihdella huomattavastikin patenttivaatimusten puitteissa.

63007

Patenttivaatimukset:

1. Lasivillatuotteiden valmistamiseen tarkoitettu lasikoostumus, joka on saatu sulattamalla lasiraaka-ainetta, joka sisältää pääaineosana kvartsihiekkää sekä muina aineosina ainakin lasin sulavuutta parantavaa ainetta ja juoksevuutta ja säänkestävyyttä parantavaa ainetta, t u n n e t t u siitä, että lasiraaka-aine sisältää ilmeniittiä (FeTiO_3).

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lasikoostumus, t u n n e t t u siitä, että lasiraaka-aine sisältää sellaisen määrän ilmeniittiä, että sulattamalla saatu lasi sisältää Fe_2O_3 :a ja FeO :ta yhteensä 2-6 paino-% ja TiO_2 :ta 2-6 paino-%.

15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen lasikoostumus, t u n n e t t u siitä, että lasin koostumus on

	SiO_2	60 - 64	paino-%
	Al_2O_3	0 - 2,2	"
20	Fe_2O_3 }	2 - 6	"
	FeO }		
	MgO	0 - 2	"
	CaO	7 - 9	"
	Na_2O	14,5-15,7	"
25	K_2O	0 - 1	"
	B_2O_3	0 - 4	"
	TiO_2	2 - 6	"

Patentkrav:

1. Glaskomposition avsedd för framställning av
glasullsprodukter, varvid komposition erhållits genom
5 smältande av glasråmaterial, vilka som huvudbeståndsdel
innehåller kvartssand och som övriga beståndsdelar åt-
minstone ett medel som förbättrar glasets smältbarhet
och ett medel som förbättrar flytbarheten och väder-
beständigheten, k ä n n e t e c k n a d därav, att
10 glasråmaterialet innehåller ilmenit (FeTiO_3).

2. Glaskomposition enligt patentkravet 1, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att glasråmaterialet innehåller
en sådan mängd ilmenit, att det genom smältning erhållna
glaset innehåller sammanlagt 2-6 vikt-% Fe_2O_3 och FeO
15 och 2-6 vikt-% TiO_2 .

3. Glaskomposition enligt patentkravet 2, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att glasets sammansättning är

	SiO_2	60 - 64	vikt-%
20	Al_2O_3	0 - 2,2	"
	Fe_2O_3)	2 - 6	"
	FeO)		
	MgO	0 - 2	"
	CaO	7 - 9	"
25	Na_2O	14,5-15,7	"
	K_2O	0 - 1	"
	B_2O_3	0 - 4	"
	TiO_2	2 - 6	"

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer